

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-153499

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/08	V			
	U			
2/02	H			
2/04	H			
4/66	A			

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-10212

(22) 出願日 平成7年(1995)1月25日

(31) 優先権主張番号 特願平6-13809

(32) 優先日 平6(1994)2月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-15550

(32) 優先日 平6(1994)2月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-216437

(32) 優先日 平6(1994)9月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002325

セイコー電子工業株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 野沢 睦雄

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号

セイコー電子部品株式会社内

(72) 発明者 猪股 茂博

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号

セイコー電子部品株式会社内

(72) 発明者 原田 豊郎

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号

セイコー電子部品株式会社内

(74) 代理人 弁理士 林 敬之助

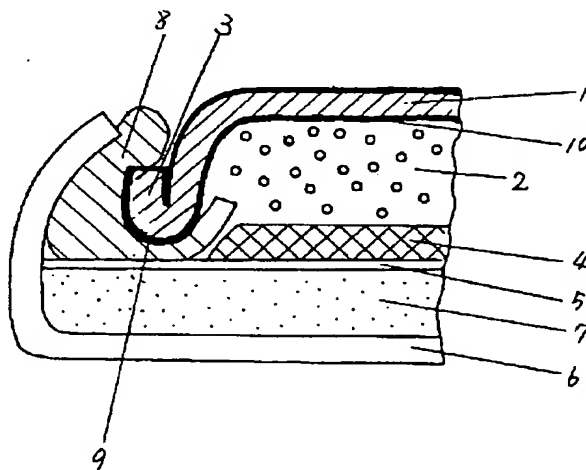
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、アルカリ電解液を使用する酸化銀電池や二酸化マンガン電池等のアルカリ電池の耐漏液性の改善に関する。

【構成】 上記課題を解決するために、ジフェニルカルバジド等のカルバミン酸の誘導体、トリアジンチオール、クロロスルホン化ポリスチレン、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂およびこれらの複合皮膜のいずれか一つを電池缶の蓋もしくは集電体、ガスケット、またはこれらの間に配設する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電池容器の缶、蓋、集電体、ガスケットの少なくとも一つに、カルバミン酸の誘導体を配設したことを特徴とするアルカリ電池

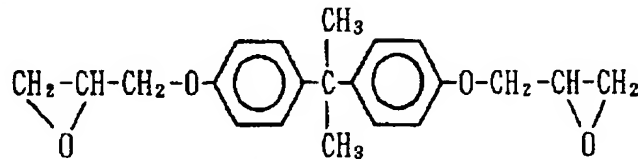
【請求項 2】 電池容器の缶、蓋、集電体、ガスケットの少なくとも一つに、カルバミン酸の誘導体を含む皮膜を配設したことを特徴とするアルカリ電池

【請求項 3】 前記皮膜がポリアミドワックス、テルペン、ポリエチレン、アスファルト、クロロスルホン化ポリエチレン、クロロブレン、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂から選ばれる一種以上のシール材であることを特徴とする請求項 2 記載のアルカリ電池

【請求項 4】 電池容器の缶、蓋、集電体、ガスケットの少なくとも一つに、クロロスルホン化ポリスチレンまたはこれを含む皮膜を配設したことを特徴とするアルカリ電池

【請求項 5】 前記皮膜がクロロスルホン化ポリスチレンであることを特徴とする請求項 2 記載のアルカリ電池

【請求項 6】 電池容器の缶、蓋、集電体、ガスケットの少なくとも一つに、無水酸物、ポリアミド、ジシアンジアミド、ジシアンジアミド誘導体から選ばれる一種以上の物質を硬化剤とする一般式



ビスフェノール A 型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 6、7 ないし 8 項いずれか記載のアルカリ電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ電解液を使用する酸化銀電池、二酸化マンガン電池、空気電池などのアルカリ電池の改善に関する。

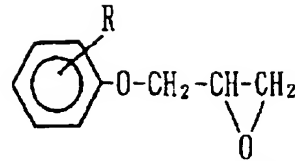
【0002】

【従来の技術】アルカリ電池には、筒型、ボタン型等がある。例えば、図 1 に示すようなボタン型アルカリ電池では、ガスケット 8 と負極缶 1 と正極缶 6 をはめ合わせて、正極合剤 7、負極合剤 2、電解極含浸材 4、セパレータ 5、水酸化ナトリウム (NaOH) や水酸化カリウム (KOH) を主とするアルカリ電解液を封入することを基本的な構成としている。

【0003】従来、このようなアルカリ電池では、時計やページャ、携帯電話など精密機器に使用中に、アルカリ電解液が、ガスケットの周辺部、特に負極缶 (蓋) とガスケットの当接面から漏出する場合があった。この原因は、以下の電気化学的現象によると一般的に考えられている。

(1) 負極缶に集電体として配設されている銅面が酸化して、負極活物質との電位差が大きくなる。

【化 1】



のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を、有機溶媒で希釈して塗布し乾燥させた薄膜を配設したことを特徴とするアルカリ電池

【請求項 7】 前記皮膜が無水酸物、ポリアミド、ジシアンジアミド、ジシアンジアミド誘導体から選ばれる一種以上の物質を硬化剤とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を、有機溶媒で希釈して塗布し乾燥させた薄膜であることを特徴とする請求項 2 記載のアルカリ電池

【請求項 8】 前記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂を主成分とする薄膜を硬化反応を完了させる試薬で処理したことを特徴とする請求項 6 ないし 7 項いずれか記載のアルカリ電池

【請求項 9】 グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が一般式

【化 2】

(2) これにより、電池内のアルカリ電解液が移動し、ガスケットの周辺部分、特に、負極缶とガスケットの当接面に沿って這いあがり局所的に集中する。

(3) 負極缶とガスケットの密封性が悪いと、さらに、アルカリ電解液は、漏液しやすい。

【0004】そこで、この密封性を高めるために、ガスケット形状の改善 (特公平 5 年第 6303 号)、負極缶折返し部の改善 (特開昭 62 年第 82644 号)、負極缶銅面へのシール材配設 (特公昭 58 年第 41627 号)、負極缶内側の表面に脂肪族炭化水素を有するアルキルチオール (特開昭 56 年第 78066 号)、ベンゾトリアゾール (特公昭 62 年第 49701 号)、官能基中に炭素が含有されていないトリアジンチオール (特公昭 61 年第 55219 号) の皮膜を形成することが行われていた。しかしそれらによっても十分な耐漏液性は得られていなかった。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】従来の方法によっても、このアルカリ電解液の経時的な這いあがり現象 (クリープ現象) を完全に防ぐことは困難だった。現在、電子機器の小型薄型化や高出力電池の要請から、電池の蓋と缶を薄くする必要が強く、従来の負極缶やガスケットの改善だけでは、アルカリ電解液の漏出を防ぐのに限界

があった。

【0006】アルカリ電池の漏液は、負極缶集電体の銅とガスケットの間から起こりやすい。これは、集電体となる金属と負極活物質との電位差が大きいため電気化学的な駆動力により電解液が移動し漏液にいたるといわれている。無水銀亜鉛を用いた場合は内部の集電体や亜鉛からのガス発生により、内部の圧力が高まり漏液が起こりやすい。また、集電体表面金属の酸化膜が厚いとさらに漏液が起こりやすいという傾向がある。

【0007】そのため、漏液を止めるためにはこれらの原因を改善するため、それぞれの原因への対策を組み合わせる必要がある。そこで、次のことに着目して本発明にいたった。

(1) シール材の改善

(2) 負極缶集電体自体に撥水性をもたせアルカリ電解液のはい上がりをおさえる。

(3) 撥水剤により集電体の酸化を防止する。

(4) シール材と集電体の密着性をよくする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、以下の内容を単独または組み合わせて用いた。

(1) シール材の改善

①クロロスルホン化ポリスチレンを新しいシール材として用いた。

②グリジルエーテル型エポキシ樹脂、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主とする皮膜を、負極缶または負極缶の折返し部とガスケットの当接面に、厚さ約20～80nmの薄膜に形成するという新規の方法で用いた。さらに、皮膜を硬化反応を完了させる試薬で後処理すると効果が大きい。

(2) 負極缶集電体自体に撥水性をもたせアルカリ電解液のはい上がりをおさえる。カルバミン酸の誘導体を配設し用いた。

(3) 集電体の酸化を防止する。カルバミン酸の誘導体を配設し用いた。

(4) シール材と集電体の密着性をよくする。カルバミン酸の誘導体を配設し用いた。

【0009】

【作用】本発明のシール材であるクロロスルホン化ポリエチレンは、耐アルカリ性良好であり、柔軟であって、缶、蓋又は集電体やプラスチックガスケットの表面の微細な凹凸をよく充填し、アルカリ液の侵入を抑止する能力がある。ジフェニルカルバジド等を含有させたクロロスルホン化ポリスチレンは、負極缶の銅との密着が良くなりアルカリ液を弾く性質を持つため一層よくアルカリ液の侵入を抑止する。

【0010】本発明のもう一つシール材はグリジルエーテル型エポキシ樹脂である。負極缶の表面または負極缶の折返し部とガスケットの当接面にグリジルエーテル型エポキシ樹脂、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ

樹脂を主とする皮膜で被覆、保護されていると、該被覆面は空気から完全に遮断される。このため空気中の酸素や水分等による酸化や変質が抑制される。負極缶表面の酸化や変質がないと、負極缶に接した水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを主とするアルカリ電解液が電気化学的に還元されにくい。このため、OH⁻イオンが生じないので、アルカリ濃度が局部的に高くなり濃度差によるアルカリ電解液の移動が起きにくいので、クリープ現象を抑制することができる。このシール材は種々の検討の結果、極薄膜でも効果があることが判った。

【0011】例えば、トルエン等の溶媒で希釈した溶液に浸漬して負極缶の全表面に得られる厚さ約20～80nmのシール材の薄膜は、形成方法も容易で、集電体および電池としての接点の電気的なコンタクトを阻害しないため工業的に非常に優れたものである。この薄膜は、シール材としての作用だけではなく、負極缶表面を物理的、化学的に保護する作用もある。

【0012】さらに、この薄膜上を、硬化反応を完了させる試薬で後処理すると耐漏液性は向上する。この処理により、薄膜の少なくとも表面は完全に硬化し、負極缶表面を物理的、化学的に保護する作用が強化される。また、薄膜の表面を硬化すると表面のべたつきがなくなり、負極缶の輸送等の取扱い、電池自動組立装置への供給が非常に容易となる。上記試薬の例としては、アミン類、ポリスルフィド樹脂、トリアジンチオール、アルキルチオール、ポリメルカプタン、カルバミン酸の誘導体、チオグルコン酸の多価アルコールエステル、イミダゾール類等がある。試薬は液体のものをを用いるか、溶液に溶かして用いると良い。

【0013】ジフェニルカルバジドなどのカルバミン酸の誘導体を封止部に配設すると、封止部分にアルカリ液がクリープし、侵入することが防止される。ガスケットと缶、もしくはガスケットと集電体のはめ合い部分等の封止に係わる主要部に、ジフェニルカルバジドなどのカルバミン酸の誘導体を配設した。

【0014】カルバミン酸の誘導体には、フェニルカルバジド、ジフェニルカルバジド、フェニルカルバゾン、ジフェニルカルバゾン、フェニルチオカルバジド、ジフェニルチオセミカルバジド、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルチオカルバミン酸ナトリウムなど多種存在するがいずれもCu、Zn、Hgなどの金属と結合しやすい類似の特性を有している。そのため、一方では金属と結合し、もう一方ではシール材などの有機物と結合するためカップリング剤のような役目をする。さらに、撥水性も有する。

【0015】ジフェニルカルバジドなどのカルバミン酸の誘導体を、缶、集電体、ガスケットの表面に、アセトン等の溶液に溶解し、直接塗布することによって、単独の物質として配設してもよい。アスファルト、エポキシ

樹脂、ポリアミドワックス、テルペン、ポリエチレン、クロロブレン、シリコン樹脂、フッ素樹脂等より成る従来のシール材や本発明のクロロスルホン化ポリスチレンやグリジルーエテル型エポキシ樹脂に含有せしめて配設することも可能である。又、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレン等から成るガスケットに含有せしめて配設してもよい。また、カルバミン酸の誘導体の撥水性を向上させるために、アルキルチオール等の従来の撥水剤と併用することも効果的である。以上、作用に述べたようにこれらの方法は亜鉛を用いるアルカリ電池であれば有水銀、無水銀に関わり無く、漏液を減少するという効果がある。

【0016】

【実施例】負極活物質が有水銀亜鉛粉末であるアルカリ電池に本発明を実施するため以下のような実験を行った。

（実験）負極缶銅面の撥水处理が、電池の漏液に効果があるかどうか予測するために次の電解液漏いあがりテストをした。実験は、撥水处理をした 1×14 cm銅板を、有水銀亜鉛粉末20 g（アトマイズで作製した鉛500 ppmと水銀10重量%含む、80~150メッシュのもの）とKOH系電解液の50 ml入った30 mlのコニカルビーカー内部に立てかけて蓋をし、電解液が水面からどのように漏れあがるか銅表面を観察することにより行った。図中のクリープの高さは、KOHの液面からアルカリ液が銅板にクリープ上昇した高さを測定したものである。銅面を漏れあがる速度が速ければ実際の電池でも漏液しやすいことになる。

【0017】図2にその結果を示す。図中、Aはアルカリ及び酸洗により清浄化したままのもの、Bは、Aにベンゾトリアゾールの被膜を付着させたもので、従来の技術によるものである。Cは、銅板を強アルカリ液に浸漬し、超音波振動を加えて表面の有機物を十分よく除去した後、希塩酸酸性にして銅表面を光沢状態にした。次いで水洗の後、ジフェニルカルバジドのアセトン溶液に浸漬し乾燥することにより、ジフェニルカルバジドを銅表面に付着せしめたものである。

【0018】Dは、同様に清浄化した銅板をアルキルチオールのイソプロピルアルコール溶液に浸漬し乾燥することにより、アルキルチオールを銅表面に付着せしめたものである。Eは、同様に清浄化した銅板をジフェニルカルバジドのアセトン溶液と、アルキルチオールのアルコール溶液の混合溶液に、浸漬し乾燥することにより、ジフェニルカルバジドとアルキルチオールの混合皮膜を付着せしめたものである。

【0019】C、D、Eの試験片は、電解液に対する撥水性が強い。この結果は、本発明の缶、蓋、集電体への被膜が、従来の技術によるものよりもアルカリ液のクリープをよく抑止することを示している。

（実施例1）SR626サイズ酸化銀電池に本発明を実

施した。構成要素は、図1に示す負極缶1（ニッケルとステンレスと銅のクラッド材）、有水銀亜鉛粉末を主とする負極合剤2、電解液含浸材4、セパレータ5、正極缶（ステンレスにニッケルめっきを施したもの）6、酸化銀を主とする正極合剤7、ナイロン66製のガスケット8及び水酸化ナトリウムに酸化亜鉛を飽和近く加えたアルカリ電解液である。実施内容は以下のとおりである。

【0020】（1）負極缶を強アルカリ液に浸漬し、超音波振動を加えて表面の有機物を十分よく除去した後、希塩酸酸性にして銅表面を光沢状態にした。次いで水洗の後、ジフェニルカルバジドのアセトン溶液に浸漬し乾燥することにより、ジフェニルカルバジドを銅表面に付着せしめた。このようにジフェニルカルバジドを直接塗布した負極缶で電池を作製した（発明1）。図1の10に本発明による皮膜を示した。他の構成は従来品と同一である。

（2）アスファルトとエポキシ樹脂にジフェニルカルバジドを含有せしめて、負極缶とガスケットの間（図1の9）に、シール剤として配設した（発明2-1）。これらの本発明品を従来の技術による電池と比較評価し、以下、表1の結果を得た。

【0021】

【表1】

	漏液発生数
従来品	18
発明1	5
発明2-1	1

評価方法は、 $60^{\circ}\text{C} \times 90\% \text{Rh}$ の恒温槽に100日間保存した後の漏液発生数で、試験数は各々20個である。なお、従来品は、ナイロンガスケットと負極缶1の間に、アスファルトとエポキシ樹脂から成るシール剤を配設したものである。電解液には、水酸化ナトリウムを用いた。ジフェニルカルバジドを用いたものは、耐漏液に対して有効であることがわかった。

【0022】カルバミン酸の誘導体であるジフェニルカルバジドの耐漏液の効果は前述の“実験”で予測されたとおりであった。について、アルカリ液のクリープ実験を実施し、いずれもアルカリ液のクリープを抑止するものであることは前述の“実験”で確認した。ジフェニルカルバジドなどのカルバミン酸の誘導体は、缶、集電体の封止部分に接してさえすれば良く、シール剤は、ジフェニルカルバジドなどのカルバミン酸の誘導体の担体と

して作用している。さらに、ジフェニルカルバジドは、集電体表面の銅と強く結合し、シール材と銅の間でカップリング剤の役割をし密着性を高めている。

【0023】水酸化カリウムと水酸化ナトリウムが類似の性質をもっていることからジフェニルカルバジドなどのカルバミン酸の誘導体がアルカリ液のクリープを抑制し、KOH系の電池の耐漏液性を向上することは明らかである。アルカリ液のクリープ現象に係わる漏液は、筒形等他の構造に対しても同様の問題であるため、クリープが抑制されることはすべてのアルカリ電池に有効であることを示している。

【0024】（実施例2）本発明をSR626サイズの酸化銀電池によって実施し、従来の電池と比較した。構成要素は、図1に示す負極缶1（ニッケルとステンレスと銅のクラッド材）、有水銀亜鉛粉末を主とする負極合剤2、電解液含浸材4、セパレータ5、正極缶（ステンレスにニッケルめっきを施したもの）6、酸化銀を主とする正極合剤7、ナイロン66製のガスケット8及び水酸化ナトリウムに酸化亜鉛を飽和近く加えたアルカリ電解液である。実施例の種類は以下の通りである。

【0025】（実施例2-1）ガスケットの蓋（負極缶）と接する部分にあらかじめクロロスルホン化ポリスチレンを塗布することにより、ガスケットと蓋の間にクロロスルホン化ポリスチレンをシール剤として配設した。

【0026】（実施例2-2）蓋（負極缶）のガスケットと接する部分にあらかじめクロロスルホン化ポリスチレンを塗布することにより、ガスケットと蓋の間にクロロスルホン化ポリスチレンより成るシール剤を配設した。

【0027】（実施例2-3）蓋（負極缶）を強アルカリ液に浸漬し、超音波振動を加えて表面の有機物を十分よく除去した後、希塩酸酸性にして銅表面を光沢状態にした。次いで水洗の後、ジフェニルカルバジドのアセトン溶液と、アルキルチオールアルコール溶液の混合溶液に、浸漬し乾燥することにより、ジフェニルカルバジドとアルキルチオールの混合被膜を付着せしめた。この蓋を用いて、電池を製造した。電池の他の構成要素並びに製造工程は全て、従来の電池と同一である。

【0028】（実施例2-4）実施例2-3と同一の方法で、蓋（負極缶）に、ジフェニルカルバジドとアルキルチオールの複合被膜を付着せしめた。又、ガスケットの蓋と接する部分にクロロスルホン化ポリスチレンより成るシール剤を塗布し、溶剤を揮発させて乾燥させた。この蓋とガスケットを用いて電池を組立てた。他の構成要素は全て従来の技術による電池と同一である。

【0029】（実施例2-5）実施例2-3と同一の方法を用いて、蓋（負極缶）の表面を清浄化した後、ジフェニルカルバジドを含有せしめたクロロスルホン化ポリスチレンより成るシール剤を、蓋（負極缶）のガスケッ

トと接する折返しの部分に付着させ、溶剤を揮発させて乾燥させた。この蓋（負極缶）を用いて、電池を製造した。他のシール剤は使用せず、蓋（負極缶）以外の構成要素は全て従来の技術による電池と同一である。

【0030】（実施例2-6）ガスケットを脱脂洗浄した後、実施例2-3に記述したものと同一、ジフェニルカルバジドとアルキルチオールを含有する溶液に浸漬した。次いで、溶液を揮発乾燥させて、ガスケットの表面にジフェニルカルバジドとアルキルチオールの被膜を形成せしめ、電池を組立てた。他の構成要素は従来の電池と同一である。

【0031】（比較従来電池）比較に用いた従来技術の電池は、蓋（負極缶）の表面に、一般に用いられている防錆剤が微量付着している。シール剤は、アスファルトとエポキシの混合物を用いた。電解液は、NaOH系である。他の電池の構成要素は、通常用いられているものである。上記の実施例の電池と、従来技術の電池を、温度60℃、相対湿度90%の恒温槽に100日間保存した後、漏液の有無を調べて比較した。試料の数は各々20個である。表2にその結果を示した。

【0032】

【表2】

	漏液発生個数
実施例2-1	5
実施例2-2	3
実施例2-3	2
実施例2-4	1
実施例2-5	2
実施例2-6	5
従来技術による電池	18

なお、実施例1および2において、ジフェニルカルバジドを選択したが、フェニルカルバジド、フェニルカルバゾン、ジフェニルカルバゾン、フェニルチオカルバジド、ジフェニルチオセミカルバゾン、ジ、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルチオカルバミン酸ナトリウムなどCu、Zn、Hgなど金属と結合しやすいカルバミン酸の誘導体から選択することができる。

【0033】カルバミン酸の誘導体やアルキルチオールは、電池の缶、蓋、集電体、ガスケットの表面に直接形成しても良いが、アルファルト、エポキシ樹脂、ポリアミドワックス、テルペン、ポリエチレン、クロロブレン、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などより選ばれシール材に含有させて配設することが可能である。また、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレンな

どからなるガスケットに含有させて配設しても良い。

【0034】（実施例3）

（実施例3-1）酸化銀電池SR626サイズに本発明を実施した。構成要素は、図1に示す負極缶1（ニッケルとステンレスと銅のクラッド材）、有水銀亜鉛粉末を主とする負極合剤2、電解液含浸材4、セパレータ5、正極缶（ステンレスにニッケルめっきを施したもの）6、酸化銀を主とする正極合剤7、ナイロン66製のガスケット8及び水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムに酸化亜鉛を飽和近く加えたアルカリ電解液である。ビ

スフェノールA型を主とするエポキシ樹脂被膜を、負極缶の折返し部とガスケットの当接面9に、厚さ約20～80 μ mの薄膜を形成した。

【0035】本発明を、被膜のない電池と比較評価して表3および表4の結果を得た。評価の方法は、60℃×90%Rhの恒温槽に100日間保持した後に、漏液発生数を比較した。試料数は各々20個である。

【0036】（1）電解液が水酸化ナトリウムの場合の評価結果

【表3】

電池	漏液数
本発明A	7
C	6
D	8
E	7
比較例F	18

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80マイクロメートル

E 2液性エポキシ樹脂の膜厚15マイクロメートル

比較例F 被膜なしのもの

【0037】（2）電解液が水酸化カリウムの場合の評価結果

【表4】

電池	漏液数
本発明A	10
C	9
D	11
E	8
比較例F	20

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80マイクロメートル

E 2液性エポキシ樹脂の膜厚15マイクロメートル

比較例F 被膜なしのもの

このように、本発明は、アルカリ電池の耐漏液性の向上に極めて効果がある。

【0038】（実施例3-2）本発明の他の実施例を説明する。実施例3-1の電池を用いて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をトルエンで希釈した後に、負極缶の表面全体10に、厚さ約20～80nmの被膜を形成した。本発明を、被膜のない電池と比較評価して表5およ

び6の結果を得た。評価の方法は、60℃×90%Rhの恒温槽に100日間保存した後に、漏液発生数を比較した。試料数は各々20個である。

【0039】（1）電解液が水酸化ナトリウムの場合の評価結果

【表5】

電池	漏液数
本発明A	8
C	9
D	7
E	7
比較例F	18

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80ナノメートル

E 2液性エポキシ樹脂の膜厚20～80ナノメートル

比較例F 被膜なしのもの

【0040】 (2) 電解液が水酸化カリウムの場合の評価結果 【表6】

電池	漏液数
本発明A	9
C	10
D	8
E	8
比較例F	20

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80ナノメートル

E 2液性エポキシ樹脂の膜厚20～80ナノメートル

比較例F 被膜なしのもの

このように、本発明は、アルカリ電池の耐漏液性の向上に極めて効果がある。

【0041】 (実施例3-3) 本発明の他の実施例を説明する。実施例3-1の電池を用いて、負極缶の表面全体10にビスフェノールA型のエポキシ樹脂を以下のように塗布して乾燥させて、厚さ約20～80nmの被膜を形成した。第1工程で、負極缶全体を、該エポキシ樹脂をトルエン(1%)に溶解した液に侵漬して、乾燥機で半乾燥する。第2工程で、該負極缶を、アルコールに

チオール(0.03%)を溶解した液に侵漬して、乾燥機で乾燥する。本発明を、被膜のない電池と比較評価して表7および8の結果を得た。評価方法は、60℃×90%Rhの恒温槽に100日間保存した後に、漏液発生数を比較した。試料数は各々20個である。

【0042】 (1) 電解液が水酸化ナトリウムの場合の評価結果 【表7】

電池	漏液数
本発明A	4
C	5
D	5
E	5
比較例F	18

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80ナノメートル

E 2液性エポキシ樹脂の膜厚15ナノメートル

比較例F 被膜なしのもの

【0043】 (2) 電解液が苛性カリの場合の評価結果 【表8】

電池	漏液数
本発明A	5
C	7
D	6
E	6
比較例F	20

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80ナノメートル
 E 2液性エポキシ樹脂の膜厚15ナノメートル
 比較例F 被膜なしのもの

このように、本発明は、アルカリ電池の耐漏液性の向上に極めて効果がある。

【0044】（実施例3～4）本発明の他の実施例を説明する。実施例1の電池を用いて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とジフェニルカルバジドの混合液を、負極缶の折返し部とガスケットの当接面9に、転写法で、厚さ20～80 μ mの薄膜を形成した。本発明を、被膜の

ない電池と比較評価して表9および10の結果を得た。評価の方法は、60℃×90%Rhの恒温槽に100日間保存した後に、漏液発生数を比較した。試料数は各々20個である。

【0045】（1）電解液が水酸化ナトリウムの場合の評価結果

【表9】

電池	漏液数
本発明A	2
C	3
D	3
E	1
比較例F	18

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80マイクロメートル
 E 2液性エポキシ樹脂の膜厚20～80マイクロメートル

比較例F 被膜なしのもの

【0046】（2）電解液が水酸化カリウムの場合の評価結果

【表10】

電池	漏液数
本発明A	3
C	4
D	5
E	4
比較例F	20

本発明A～D 1液性エポキシ樹脂の膜厚20～80マイクロメートル
 E 2液性エポキシ樹脂の膜厚15マイクロメートル
 比較例F 被膜なしのもの

【0047】なお、実施例は、特に、ジフェニルカルバジドを選択したが、ジフェニルカルバゾン、ジフェニルチオカルバゾンなどCu、Zn、Hgなど金属と結合しやすいカルバミン酸の誘導体から選択することができる。このように、本発明は、アルカリ電池の耐漏液性の向上に極めて効果がある。

【0048】（実施例4）本発明の技術を組み合わせ

た、SR626SWサイズの電池を1000個ずつ作製し評価した。実施例1から3の電池仕様と重なるものもあるが、有水銀亜鉛を用いた電池の結果を一覧で表11に示した。なお、有水銀亜鉛は、鉛を500ppm含み、こう化率が10%のものを用いた。

【0049】

【表11】

有水銀亜鉛を用いた電池の評価結果

No	負極缶の撥水・防錆		シール材			シール材後処理		評価
	ジフェニル カルバジート	アセチル ホル	従来のシール材 アスファルト系	クロム酸 シリコン	エポキシ樹脂 シリコン樹脂	アセチル ホル	トリブチル ホル	
1			○					×~△
2	○		○					○
3		○	○					△
4	○	○	○					○
5				○				○
6	○			○				○~◎
7		○		○				○
8	○	○		○				◎
9					○			○
10	○				○			○~◎
11		○			○			○
12	○	○			○			◎
13					○	○		○
14	○				○	○		◎
15		○			○	○		○
16	○	○			○	○		◎
17					○		○	○
18	○				○		○	◎
19		○			○		○	○
20	○	○			○		○	◎

表中用いた技術については○印を記入した。一番右の欄の評価は、×、△、○、◎で行った。実用上問題の無いレベルを○とした。組み合わせは、品質と製造コストの兼ね合いにより最大の効果の現れる組み合わせを状況により適宜選択し用いれば良い。

【0050】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、極めて簡単な方法で、アルカリ電池の耐漏液性を大幅に向上させることができる。また、本発明の皮膜によれば、缶の表面と空気を遮断しコンタミをつきにくくすることから負極缶の表面保護にも有効である。本発明の実施例では、アルカリ電解液を用いる酸化銀電池について記述したが、銅または銅合金を集電体とする負極缶を用いるものであれば、二酸化マンガン電池、空気電池等であっても同様の効果を示すことはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

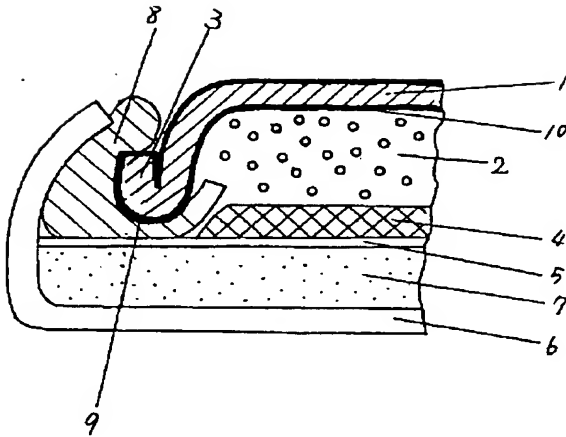
【図1】本発明の電池のガスケット周辺の断面図である。

【図2】本発明の効果を説明する図である。

【符号の説明】

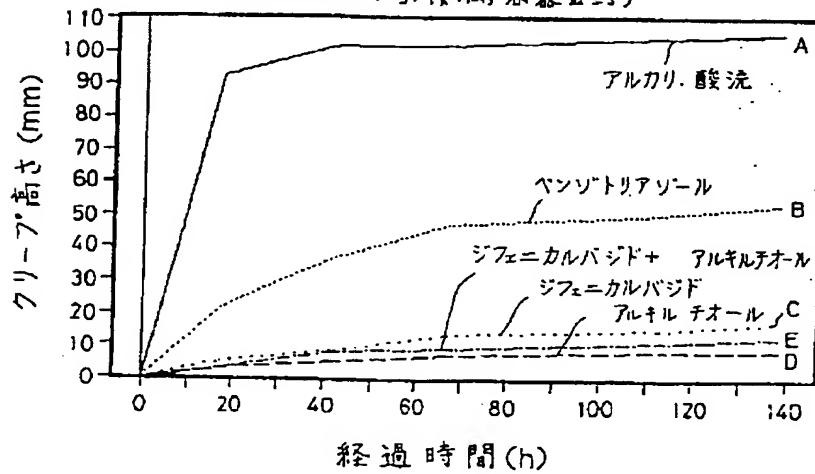
- 1 負極缶
- 2 負極合剤
- 3 負極缶の折返し部
- 4 電解液含侵材
- 5 セパレータ
- 6 正極缶
- 7 正極合剤
- 8 ガスケット
- 9 負極缶とガスケットの当接面
- 10 本発明による皮膜

【図 1】



【図 2】

銅表面皮膜剤のクリープ抑止力比較テスト
(30% KOH, Zn(Hg) 接触, 容器密封)



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 2 2 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 3】 前記皮膜がポリアミドワックス、テルペン、ポリエチレン、アスファルト、クロロスルホン化ポリスチレン、クロロブレン、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂から選ばれる一種以上のシール材であることを特徴とする請求項 2 記載のアルカリ電池

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【作用】本発明のシール材であるクロロスルホン化ポリスチレンは、耐アルカリ性良好であり、柔軟であって、缶、蓋又は集電体やプラスチックガasketの表面の微細な凹凸をよく充填し、アルカリ液の侵入を抑止する能力がある。ジフェニルカルバジド等を含むクロロスルホン化ポリスチレンは、負極缶の銅との密着が良くなりアルカリ液を弾く性質を持つため一層よくアルカリ

液の侵入を抑止する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/06	C			
12/06	A			
(31) 優先権主張番号	特願平6-233875		(72) 発明者	高橋 信義
(32) 優先日	平 6 (1994) 9 月 28 日			宮城県仙台市太白区西多賀 5 丁目 30 番 1 号
(33) 優先権主張国	日本 (J P)			セイコー電子部品株式会社内
(72) 発明者	若菱 和夫		(72) 発明者	穴戸 剛
	宮城県仙台市太白区西多賀 5 丁目 30 番 1 号			宮城県仙台市太白区西多賀 5 丁目 30 番 1 号
	セイコー電子部品株式会社内			セイコー電子部品株式会社内
			(72) 発明者	早坂 豊夫
				宮城県仙台市太白区西多賀 5 丁目 30 番 1 号
				セイコー電子部品株式会社内